

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.04.003

不锈钢粉尘中 FeCr_2O_4 还原过程分解行为研究

齐素慈¹, 李建朝¹, 许继芳^{2,3}

(1. 河北工业职业技术学院 材料工程系, 石家庄 050091;

2. 上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200072;

3. 苏州大学 沙钢钢铁学院, 江苏 苏州 215137)

摘要: 不锈钢粉尘还原过程中 FeCr_2O_4 分解对 Cr 的分离回收影响显著。对气体和固体碳还原 FeCr_2O_4 的热力学过程和分解特征进行研究, 探讨 Cr 在还原过程中存在形式和还原分离条件。结果表明, CO 气体和 H_2 在标准状态下不能还原 FeCr_2O_4 , 固体碳能将 FeCr_2O_4 还原为铬氧化物和铁氧化物, 甚至还原成金属 Cr 和 Fe。提高温度和降低体系总压可促进反应进行。温度 $1\,000\sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, 配碳量为 $\beta=0.25\sim 0.5$ 时, 还原产物主要为 $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Fe}$; 温度 $>1\,250\text{ }^\circ\text{C}$, 配碳量 $\beta>1.0$ 时, 还原产物主要为 $\text{Cr}+\text{Fe}$; $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时体系总压在 $0.01\sim 0.001\text{ MPa}$ 还原产物主要为 $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Fe}$, 低于 0.5 kPa 时还原产物主要为 $\text{Cr}+\text{Fe}$ 。

关键词: 不锈钢粉尘; FeCr_2O_4 ; 还原反应; 分解行为; 固体碳

中图分类号: TF111.13

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)04-0014-08

Study on Decomposition Behavior of FeCr_2O_4 in Stainless Steel Dust during Reduction Process

QI Su-ci¹, LI Jian-chao¹, XU Ji-fang^{2,3}

(1. Department of Materials Engineering, Hebei College of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

3. School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215137, Jiangsu, China)

Abstract: Decomposition behavior of FeCr_2O_4 during reduction of stainless steel dust has a significant impact on separation and recovery efficiency of Cr resources. Thermodynamic process and decomposition characteristics of reduction decomposition of FeCr_2O_4 with gas and solid carbon were studied. Existence form of Cr element and reductive separation conditions during reduction were discussed. The results show that CO gas and H_2 gas cannot reduce FeCr_2O_4 at standard conditions. Solid carbon can reduce FeCr_2O_4 to chromium oxide and iron oxide, and even reduce it to metallic Cr and metallic Fe, and both of rising of temperature and dropping of total pressure can promote reduction. With temperature of $1\,000\sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ and carbon content of $\beta=0.25\sim 0.5$, reduction products exist in form of $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Fe}$; when reduction temperature is $>1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ and carbon content is $\beta>1.0$, reduction products exist in form of $\text{Cr}+\text{Fe}$; When system total pressure P is in the range of $0.01\sim 0.001\text{ MPa}$ at $900\text{ }^\circ\text{C}$, the products exist in form of $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Fe}$, and exist in form of $\text{Cr}+\text{Fe}$ when it is lower than 0.5 kPa .

Key words: stainless steel dust; FeCr_2O_4 ; reduction reaction; decomposition behavior, solid carbon

收稿日期: 2020-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51704201); 河北省高等学校科学研究计划青年基金项目(QN2020161); 上海市科学技术委员会资助项目(19DZ2270200); 河北工业职业技术学院自然科学基金项目(ZRY2017001); 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室、上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室开放课题(SKCLASS019-10)

作者简介: 齐素慈(1980-), 女, 河北正定人, 硕士, 讲师; **通信作者:** 李建朝(1979-), 男, 河北邢台人, 副教授

不锈钢粉尘中 Cr、Pb、Cd 等重金属含量较高,是典型的冶炼过程危险固体废弃物,对人体健康、周边空气、水源和土壤等产生重大危害^[1]。不锈钢粉尘积累量随着我国不锈钢生产的不断扩张而快速增加,进行不锈钢粉尘处理也亟待解决^[2-3]。不锈钢粉尘中蕴含丰富的 Cr 和 Ni 二次资源,其中 Cr 含量为 8%~15%、Ni 含量为 3%~9%,有价金属回收利用具有重要经济价值和社会效益^[4-5]。

不锈钢粉尘具有粒度细小、成分复杂等特性,常见的处理技术主要有火法处理、湿法处理和火法—湿法联合处理等^[6-8]。火法处理技术包括直接还原法、熔融还原法、转底炉法和等离子体法等,其中直接还原工艺具有处理能力强、还原率稳定等优势,是回收提取粉尘中 Cr、Ni 及 Fe 等资源的可行方法^[9-10]。研究表明,在不锈钢冶炼的温度、气氛等条件下,大量的 Fe 存在时,不锈钢粉尘中 Cr 主要以 FeCr_2O_4 的形式存在^[11]。目前关于不锈钢粉尘中 Cr 直接还原分离鲜有报道,还原过程的分解行为还缺乏充分研究^[12-13]。

直接还原过程中含铬和含镍复杂氧化物的还原分离条件对不锈钢粉尘 Cr 资源的分离回收效率具有显著影响。本文为实现不锈钢粉尘还原过程中 FeCr_2O_4 分解行为调控,借助热力学计算软件分析研究气体还原和固体碳还原 FeCr_2O_4 的热力学过程和分解特征,探讨 Cr 在还原过程中的存在形式和还原分离条件,为不锈钢粉尘直接还原回收有价金属提供依据。

1 研究方法

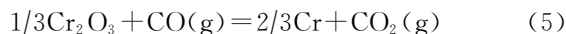
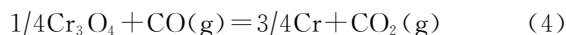
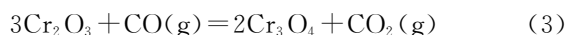
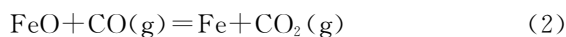
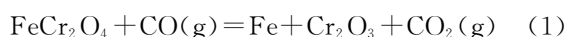
为研究不锈钢粉尘还原过程中 Cr 存在形式及与 Fe 还原的难易程度差异达到分离的目的,采用 FactSage 热力学计算软件对气体还原和固体碳还原 FeCr_2O_4 的各主要反应热力学数据进行研究。FactSage 软件是采用热化学应用模块进行计算的综合热力学软件,其数据库包含多达 4 500 多种化合物热力学数据,具有数据库内容丰富、计算功能强大等优势^[14-15]。本文利用软件的 Reaction 模块和 Equilib 模型分析气体还原和

固体碳还原分解 FeCr_2O_4 的热力学过程,探究固体碳还原分解 FeCr_2O_4 的作用机理和还原产物分离条件。

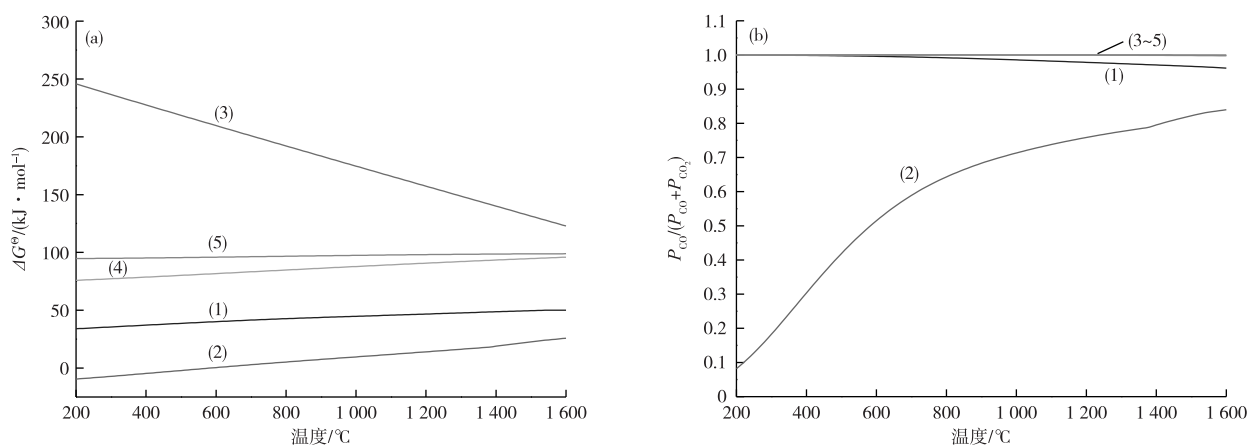
2 气体还原过程中 FeCr_2O_4 分解行为研究

2.1 CO 气体还原 FeCr_2O_4 过程分析

CO 气体是主要气体还原剂,CO 气体还原 FeCr_2O_4 过程中可能发生如下反应,包括 FeCr_2O_4 还原、铬氧化物和铁氧化物还原。反应标准吉布斯自由能随温度变化如图 1a 所示。

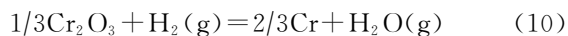
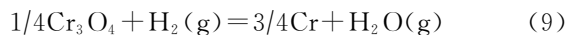
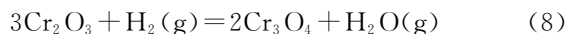
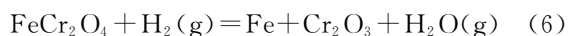


从图 1a 可以看出,反应 1~5 在计算温度范围内 $\Delta G^\ominus > 0$,表明 CO 气体在标准状态下不能还原 FeCr_2O_4 ,且铬氧化物也不能被 CO 还原。只有当温度 $\leq 570\text{ }^\circ\text{C}$ 时,CO 能够将 FeO 还原为 Fe,提高温度不利于还原反应进行。反应 1 的 $\Delta G^\ominus$ 随着温度升高而下降,但在冶金反应温度范围内($< 1\ 800\text{ }^\circ\text{C}$), $\Delta G^\ominus$ 始终大于零。因此,在标准状态下通过调整温度实现 CO 气体还原 FeCr_2O_4 在热力学上是不可行的。考虑气体分压对反应 $\Delta G^\ominus$ 影响,分析 CO 还原 FeCr_2O_4 反应的气体平衡分压随温度变化,结果如图 1b 所示。从图 1b 可看出, FeCr_2O_4 还原分解和铬氧化物还原所需 CO 分压均较高, FeCr_2O_4 还原分解的 CO 气体平衡分压随着温度增加而逐渐下降,1 600 $^\circ\text{C}$ 时 CO 平衡分压约为 0.96。 FeCr_2O_4 热分解产物 FeO 相对容易被 CO 还原为 Fe,且平衡分压随着温度升高而增大。由于 FeCr_2O_4 还原的 CO 气体平衡分压大于相同温度下 FeO 还原的 CO 气体平衡分压,故分解的 FeO 不能稳定存在,Fe 元素将以金属 Fe 的形式存在。铬氧化物还原反应 3~4 的 CO 气体平衡分压接近于 1,不容易被 CO 气体还原。因此,调整气体分压实现 CO 气体还原 FeCr_2O_4 在热力学上也是不可行的。

图1 CO还原FeCr₂O₄的 $\Delta G^\ominus$ 和气体平衡分压随温度的变化Fig. 1 $\Delta G^\ominus$ and partial pressure changed with temperature for reduction of FeCr₂O₄ by CO

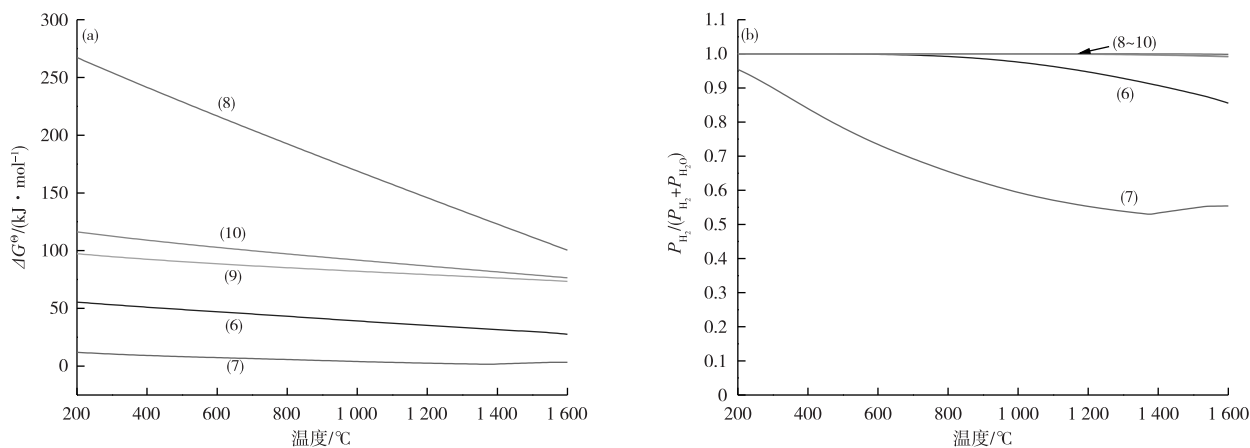
2.2 H₂ 气体还原 FeCr₂O₄ 过程分析

H₂ 气体也是主要的气体还原剂, H₂ 气体还原 FeCr₂O₄ 过程可能发生如下反应, 包括 FeCr₂O₄ 还原、铬氧化物和铁氧化物还原。反应的标准吉布斯自由能的变化如图 2a 所示。



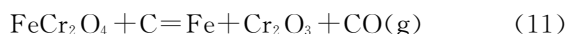
从图 2a 可看出, 反应(6)~(10)的 $\Delta G^\ominus$ 随温度升高而下降, 但在冶金反应温度范围内(<1 800 °C) $\Delta G^\ominus > 0$, 表明 H₂ 气体在标准状态下也不能还原 FeCr₂O₄, 铬氧化物也不能被 H₂ 还原。只有温度约 ≤ 570 °C时, H₂ 能够将 FeO 还原为 Fe, 提高温度有利于还原反应进行。因此, 在标准状态下 H₂ 气体还

原 FeCr₂O₄ 在热力学上是不可行的。另外, 温度较低时, H₂ 还原 FeCr₂O₄ 反应的 $\Delta G^\ominus$ 大于 CO 还原 FeCr₂O₄ 反应的 $\Delta G^\ominus$; 温度较高时, 则情况相反, 表明较低温度时 CO 还原能力比 H₂ 还原能力强, 较高温度则 H₂ 还原能力更强。考虑气体分压对还原反应 $\Delta G^\ominus$ 影响, H₂ 还原 FeCr₂O₄ 反应平衡分压随温度变化如图 2b 所示。FeCr₂O₄ 还原和铬氧化物还原所需 H₂ 分压也较高, FeCr₂O₄ 还原的 H₂ 气体平衡分压随着温度增加而逐渐下降, 1 600 °C 时 H₂ 平衡分压为 0.85, 低于 CO 气体还原时所需平衡分压。分解产物 FeO 也容易被 H₂ 还原为 Fe, 且平衡分压随着温度的升高而逐渐减小, 且 FeCr₂O₄ 还原分解的 Fe 元素将以金属 Fe 的形式存在。铬氧化物还原的反应 8~10 的 H₂ 气体平衡分压也接近于 1, 不能被还原。因此, 调整气体分压实现 H₂ 气体还原 FeCr₂O₄ 在热力学上也是不可行的。

图2 H₂还原FeCr₂O₄的 $\Delta G^\ominus$ 和气体平衡分压随温度的变化Fig. 2 $\Delta G^\ominus$ and partial pressure change with temperature for reduction of FeCr₂O₄ by H₂

3 固体碳还原过程中 FeCr_2O_4 分解行为研究

固体碳是冶金过程中主要固体还原剂,固体碳还原 FeCr_2O_4 过程中可能发生如下反应,同样包括 FeCr_2O_4 还原、铬氧化物和铁氧化物还原。反应标准吉布斯自由能变化如图3所示。



从图3可以看出,反应11~15的 ΔG° 随着温度升高而下降,且 ΔG° 均由正转负,表明固体碳能够将 FeCr_2O_4 还原为铬氧化物和铁氧化物,甚至直接还原成金属 Cr 和 Fe,提高温度有利于还原反应进行。在标准状态下,当温度 $\geq 954^\circ\text{C}$ 时固体碳开始发生还原反应, FeCr_2O_4 还原分解的 FeO 被还原为金属 Fe(固体碳还原 FeO 的开始还原温度为 712°C)。随着温度升高,还原分解的铬氧化物进一步被还原,其中 $\text{Cr}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Cr}$ 的开始温度为 $1\,216^\circ\text{C}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}$ 的开始温度为 $1\,267^\circ\text{C}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{O}_4$ 的开始温度为 $1\,475^\circ\text{C}$ 。另外, FeCr_2O_4 优先被还原,铬氧化物比铁氧化物更难被还原。因此,调节还原温度可实现固体碳对 FeCr_2O_4 高效分解和还原产物有效调控。

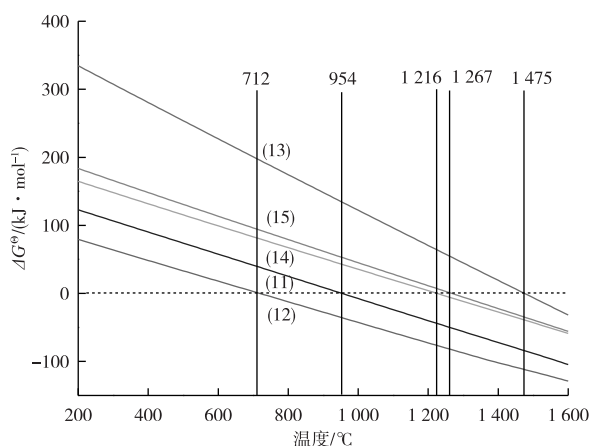


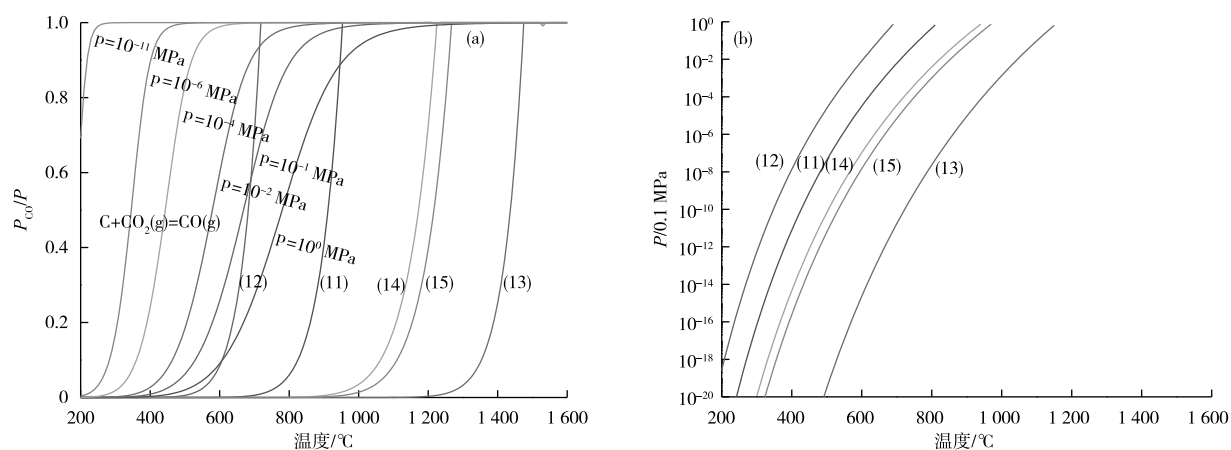
图3 固体碳还原 FeCr_2O_4 中各反应的 ΔG°

Fig. 3 ΔG° for reduction of FeCr_2O_4 by solid carbon

固体碳还原 FeCr_2O_4 过程中 CO 气体参与反应过程,气体分压将影响反应平衡。调整 CO 的气体分压可以调整 ΔG 的大小,从而调控该化学反应在热力学上发生的可能性。上述反应中只存在 CO 一种气体参与反应,调整 CO 气体分压的方法有两种:一是调整系统总压,即实现加压或真空还原反应(真空还原法);二是加入惰性气体(如 Ar)稀释降低 CO 分压。

CO 气体分压对固体碳还原 FeCr_2O_4 中各反应影响如图4a所示,固体碳还将发生气化反应(即 Boudouard 反应)控制气相平衡,从而影响还原反应,Boudouard 反应是一个增容反应,体系总压将影响 CO 和 CO_2 气相平衡,不同总压 P 下体系气相组成也如图4a所示。各反应 CO 平衡分压随着温度降低而急剧下降,降低 CO 分压有利于还原反应。另外,碳的气化反应中 CO 分压随温度升高而逐渐增大,在 0.1 MPa 条件下碳的气化曲线与固体碳还原 FeO 的曲线在约 710°C 相交,即气氛中 CO 浓度与 FeO 还原的 CO 平衡浓度相等,发生 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 还原;碳的气化曲线与固体碳还原 FeCr_2O_4 的曲线在约 950°C 相交,发生 FeCr_2O_4 还原。

总压 P 对碳的气化反应的气相平衡影响也较为明显,随着总压 P 的降低,碳的气化反应曲线向左移动,将提高同等温度下 CO 浓度,促进固体碳还原的进行。总压 P 对固体碳还原 FeCr_2O_4 中各反应影响如图4b所示。从图4b可以看出,固体碳还原的开始发生温度显著降低,反应11~15的开始还原温度分别为 820°C 、 699°C 、 $1\,167^\circ\text{C}$ 、 950°C 和 980°C 。各反应平衡总压 P 随着温度升高而逐渐降低,固体碳还原反应曲线随着总压 P 的降低而向左移动,各反应开始还原温度随着总压 P 降低而逐渐下降,如总压 $P=0.000\,1\text{ MPa}$ 时,反应11~15的开始还原温度分别降至 664°C 、 564°C 、 994°C 、 770°C 和 800°C ,真空中固体碳还原 FeCr_2O_4 开始还原温度显著下降。由此可见,降低气氛中 CO 分压或降低总压 P 促进固体碳还原反应,控制适宜温度、气氛和总压,可实现固体碳还原过程中 FeCr_2O_4 高效分解和还原产物调控。

图4 气体分压 P_{CO} 和总压 P 对固体碳还原 $FeCr_2O_4$ 中各反应的影响Fig. 4 Effects of P_{CO} and P on reaction for reduction of $FeCr_2O_4$ by solid carbon

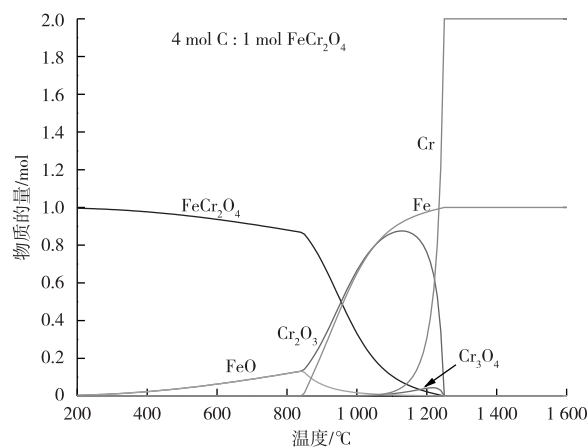
4 固体碳还原 $FeCr_2O_4$ 过程中物质平衡关系

4.1 温度对固体碳还原 $FeCr_2O_4$ 过程的影响

为进一步分析固体碳还原 $FeCr_2O_4$ 过程的平衡物相变化,研究平衡状态下物质的量与温度的关系,结果如图5所示,其中固体碳与 $FeCr_2O_4$ 物质的量之比为4:1,即将1 mol $FeCr_2O_4$ 完全还原为金属Fe和Cr时需4 mol 固体碳,假定反应体系总压为0.1 MPa。结果显示,当温度 $<850^{\circ}C$ 时,只有部分 $FeCr_2O_4$ 热分解为FeO和 Cr_2O_3 ,并未发生固体碳的还原, $FeCr_2O_4$ 含量缓慢降低。当温度 $>850^{\circ}C$ 时, $FeCr_2O_4$ 发生明显还原, $FeCr_2O_4$ 含量快速降低,还原产物中还出现 $FeO \rightarrow Fe$ 还原,还原产物中 Cr_2O_3 含量逐渐增加,提高温度还原反应明显加快。约 $910^{\circ}C$ 时发生少量 $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3O_4$ 还原,约 $950^{\circ}C$ 时发生 $Cr_2O_3 \rightarrow Cr$ 还原,还原产物中金属Cr含量快速增加, $1000 \sim 1200^{\circ}C$ 范围内Cr元素主要以 Cr_2O_3 形式存在,Fe元素以金属Fe形式存在。约 $1240^{\circ}C$ 时氧化物均被还原为金属Cr和Fe。还原过程中 $FeCr_2O_4$ 含量的变化曲线可反映还原过程特征。由此可见,随着温度增加,分别发生 $FeCr_2O_4$ 还原、还原产物铁氧化物和铬氧化物进一步还原,调控温度可实现 $FeCr_2O_4$ 的高效分解和还原产物调控。

4.2 配碳量对固体碳还原 $FeCr_2O_4$ 过程的影响

配碳量对还原过程中 $FeCr_2O_4$ 的影响如图6所示,其中配碳量 β 为按C/O摩尔比(O为 $FeCr_2O_4$ 中所有氧)计算, $\beta=1$ 表示固体碳与 $FeCr_2O_4$ 物质的量之比为4:1,假定反应体系总压为0.1 MPa。当温度 $\leq 850^{\circ}C$ 时, $FeCr_2O_4$ 含量缓慢降低,只有部

图5 固体碳还原 $FeCr_2O_4$ 过程中各物质的量与反应温度的关系Fig. 5 Relationships between amount of substances and temperature for reduction of $FeCr_2O_4$ by solid carbon

分 $FeCr_2O_4$ 热分解为FeO和 Cr_2O_3 ,并未发生固体碳还原。随着温度升高, $FeCr_2O_4$ 含量快速降低,且不同配碳量下 $FeCr_2O_4$ 含量随温度变化保持一致。当配碳量比较少时,固体碳消耗完后 $FeCr_2O_4$ 含量仍随温度升高而缓慢降低,这仍与 $FeCr_2O_4$ 热分解有关。当配碳量 $\beta=0.25$ 时,即发生 $FeCr_2O_4 \rightarrow Fe + Cr_2O_3$ 还原所需要的碳含量,当温度为 $1130^{\circ}C$ 时 $FeCr_2O_4$ 含量达到最低值,随着温度进一步升高,体系 $FeCr_2O_4$ 含量缓慢升高,这是由于较高温度下发生 $Cr_2O_3 \rightarrow Cr$ 还原,该反应与 $FeCr_2O_4$ 还原过程同时竞争性消耗有限的碳,此时Cr元素主要以 $FeCr_2O_4$ 和 Cr_2O_3 形式存在,Fe元素以金属Fe形式存在。当配碳量 $\beta \geq 0.5$ 后,较高温度下碳含量能够同时满足 Cr_2O_3 还原和 $FeCr_2O_4$ 还原过程,从而

FeCr_2O_4 含量维持较低值,此时 Cr 元素主要以 Cr_2O_3 和 Cr 形式存在,Fe 元素以金属 Fe 形式存在。过量的配碳量($\beta \geq 1$)对 FeCr_2O_4 还原过程几乎没有影响,Cr 元素主要以金属 Cr 形式存在,Fe 元素以金属 Fe 形式存在。由此可见,调控配碳量也可实现 FeCr_2O_4 高效分解和还原产物调控。

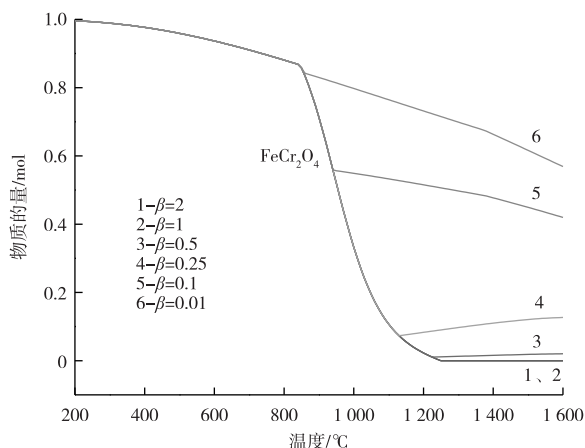


图 6 还原过程中 FeCr_2O_4 质量与配碳量 β 的关系

Fig. 6 Relationships between mass of FeCr_2O_4 and proportions of carbon β for reduction

4.3 总压 P 对固体碳还原 FeCr_2O_4 过程的影响

体系总压 P 对固体碳还原进程也存在影响明显,总压 P 对还原过程中 FeCr_2O_4 的影响如图 7a 所示。

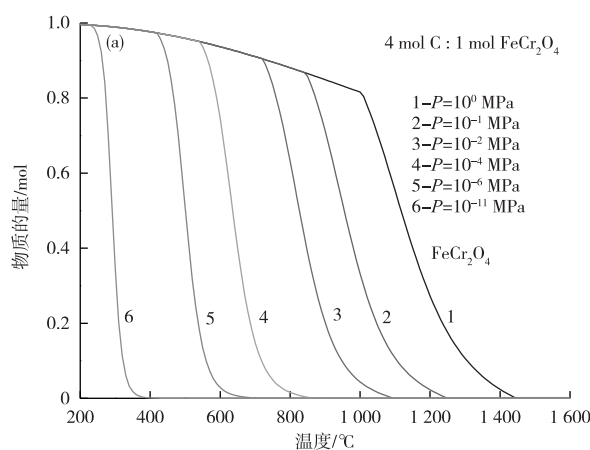


图 7 还原过程中 FeCr_2O_4 质量与总压 P 的关系

Fig. 7 Relationships between mass of FeCr_2O_4 substances and total pressure P for reduction

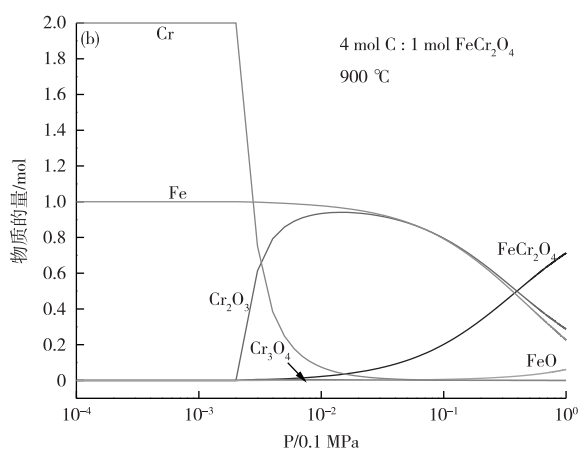
4.4 固体碳还原 FeCr_2O_4 试验验证

进行固体碳还原不锈钢粉尘试验,考察温度对固体碳还原 FeCr_2O_4 的还原产物的影响,固体活性炭粉与不锈钢粉尘中的 FeCr_2O_4 物质的量之比为 4 : 1。将固体活性炭粉和不锈钢粉尘经球磨混合后压块、干燥后装入刚玉坩埚,装入高温马弗

炉内还原反应 1 h,随后自然冷却至室温,研磨、筛分和干燥保存。还原温度分别为 1 100 和 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 时还原产物中铬的化学物相分析结果如表 1 所示。结果表明,不同还原温度下还原产物中铬的化学物相发生了明显变化,1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时 27.38% 的铬以 FeCr_2O_4 的形式存在,分解率约为 73%,72.62% 的

示,其中固体碳与 FeCr_2O_4 物质的量之比为 4 : 1。从图 7a 可以看出,不同总压 P 下,在较低温度时, FeCr_2O_4 含量由于热分解导致缓慢降低,且在固体碳开始还原前的 FeCr_2O_4 含量随温度变化趋势保持一致。随着温度进一步升高, FeCr_2O_4 发生明显还原而导致含量快速降低,铁氧化物和铬氧化物也逐渐被还原,由于配碳量足够,从而被还原为金属 Fe 和 Cr。固体碳还原 FeCr_2O_4 的开始温度随着总压 P 降低而逐渐下降,完全还原的温度也随着总压 P 降低而逐渐下降,即降低总压 P 导致 FeCr_2O_4 含量的变化曲线向左移动。

900 $^{\circ}\text{C}$ 时固体碳还原 FeCr_2O_4 过程的平衡物相随体系总压 P 变化如图 7b 所示。结果显示,当 $P = 0.1$ MPa 时,Cr 元素主要以 FeCr_2O_4 和 Cr_2O_3 形式存在,Fe 元素主要以 FeCr_2O_4 和金属 Fe 形式存在;当 $P = 0.01$ MPa 时,Cr 元素主要为 Cr_2O_3 和 FeCr_2O_4 ,Fe 元素主要为金属 Fe 和 FeCr_2O_4 ;当 $P = 0.001$ MPa 时,Cr 元素主要为 Cr_2O_3 ,Fe 元素主要为金属 Fe;当 $P \leq 0.001$ MPa 时,Cr 元素主要为 Cr,Fe 元素主要为金属 Fe。由此可见,降低体系总压 P 可降低还原温度,实现较低温度下的固体碳还原 FeCr_2O_4 。同时,在一定体系总压 P 条件下,通过调整反应温度、配碳量也可实现 FeCr_2O_4 高效分解和还原产物调控。



炉内还原反应 1 h,随后自然冷却至室温,研磨、筛分和干燥保存。还原温度分别为 1 100 和 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 时还原产物中铬的化学物相分析结果如表 1 所示。结果表明,不同还原温度下还原产物中铬的化学物相发生了明显变化,1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时 27.38% 的铬以 FeCr_2O_4 的形式存在,分解率约为 73%,72.62% 的

铬以 Cr_2O_3 的形式存在,还原产物中无金属 Cr。1 300 ℃时 14.53% 的铬以 FeCr_2O_4 的形式存在,分解率约为 85%,14.32% 的铬以 Cr_2O_3 的形式存在,

其余以金属 Cr 的形式存在。控制还原温度有利于提高 FeCr_2O_4 的分解率,实现铬元素存在形式的调控。

表 1 还原试验中铬的化学物相分析

Table 1 Chemical phase analysis of chromium in reduction experiment

还原温度/℃	总铬		FeCr_2O_4 中铬		Cr_2O_3 中铬		金属 Cr 中铬	
	含量/g	百分数/%	含量/g	百分数/%	含量/g	百分数/%	含量/g	百分数/%
1 100	9.57	100.0	2.62	27.38	6.95	72.62	0	0
1 300	9.36	100.0	1.36	14.53	1.34	14.32	6.66	71.15

5 结论

1) CO 气体和 H_2 气在标准状态下不能还原 FeCr_2O_4 ,且铬氧化物也不能进一步还原。调整气体分压也不能实现 FeCr_2O_4 的还原。

2) 固体碳能将 FeCr_2O_4 还原为铬氧化物和铁氧化物,甚至直接还原成金属 Cr 和 Fe,提高温度有利于还原反应进行。碳的气化反应和降低总压促进固体碳还原 FeCr_2O_4 反应。

3) 固体碳还原 FeCr_2O_4 过程中物质平衡关系分析结果表明,温度在 1 000~1 200 ℃时还原产物主要为 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$,超过 1 250 ℃时还原产物主要为 $\text{Cr} + \text{Fe}$;配碳量在 0.25~0.5 时还原产物主要为 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$,超过 1.0 时还原产物主要为 $\text{Cr} + \text{Fe}$;900 ℃时体系总压 P 在 0.01~0.001 MPa 时还原产物主要为 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$,超过 0.5 kPa 时还原产物主要为 $\text{Cr} + \text{Fe}$ 。

参考文献

- [1] 赵海泉,齐渊洪,史永林. 不锈钢粉尘的物理化学特性分析[J]. 钢铁研究学报,2017,29(2):105-110.
ZHAO H Q, QI Y H, SHI Y L. Analysis of physical and chemical characteristics of stainless steel dust[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2017, 29(2): 105-110.
- [2] TAKANO C. Recovery of Cr, Ni and Fe from dust generated in stainless steelmaking [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2005, 114:201-206.
- [3] 郭杰,林姜多,刘之彭,等. 不锈钢渣熔融还原中铬在铁浴和熔渣间的分配行为研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2011(9):1-4.
GUO J, LIN J D, LIU Z P, et al. Allotment behavior of chromium between iron melt and molten slag in melting reduction of stainless steel slag[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2011(9):1-4.
- [4] 宋海琛,彭兵. 不锈钢粉尘综合利用现状及研究进展[J]. 矿产综合利用,2004(3):18-22.
SONG H C, PENG B. Present situation of comprehensive utilization and research activity of stainless steelmaking dust[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2004(3):18-22.
- [5] KIM G, SOHN I. Selective metal cation concentration during the solidification of stainless steel EAF dust and slag mixtures from high temperatures for increased Cr recovery[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 359(10):174-185.
- [6] ARAUJO J A D, SCHALCH V. Recycling of electric arc furnace(EAF)dust for use in steel making process[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2014, 3(3):274-279.
- [7] KUURUGYA F, VINDT T, HAVLIK T. Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace(EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: Thermodynamic and kinetic aspects [J]. Hydrometallurgy, 2015, 154:20-32.
- [8] CHAIRAKSA-FUJIMOTO R, MARUYAMA K, MIKI T, et al. The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pretreated with calcium oxide [J]. Hydrometallurgy, 2016, 159: 120-125.
- [9] 马国军,倪红卫,薛正良. 不锈钢厂电弧炉烟尘处理技术[J]. 特殊钢,2006,27(6):37-40.
MA G J, NI H W, XUE Z L. Treatment technology of EAF dust at stainless steel works[J]. Special Steel, 2006, 27(6):37-40.
- [10] 彭兵,张传福,彭及,等. 不锈钢冶炼粉尘中锌还原的研究[J]. 中南工业大学学报,2002,33(3):242-246.
PENG B, ZHANG C F, PENG J, et al. Reduction of zinc oxide in EAF dust by carbon monoxide[J]. Journal of Central South University of Technology, 2002, 33(3):242-246.
- [11] 魏芬绒,张延玲,魏文洁,等. 不锈钢粉尘化学组成及其 Cr、Ni 存在形态[J]. 过程工程学报,2011,11(5):

- 786-793.
- WEI F R, ZHANG Y L, WEI W J, et al. Chemical composition of dust from stainless steel smelting and existing forms of Cr and Ni[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5): 786-793.
- [12] 瞿金为, 张延安, 牛丽萍, 等. 钒铬还原渣综合利用技术进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(1): 79-83.
- QU J W, ZHANG T A, NIU L P, et al. Technology progress in comprehensive utilization of Vanadium-Chromium reducing slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(1): 79-83.
- [13] 陈双兵, 李强, 郑新国. 不锈钢冶炼废渣和烟尘铬镍价值分析与应用[J]. 山西冶金, 2014, 37(1): 54-56.
- CHEN S B, LI Q, ZHENG X G. Application and value analysis of Ni and Cr in slag and dust in the production of stainless steel[J]. Shanxi Metallurgy, 2014, 37(1): 54-56.
- [14] BALE C W, CHARTRAND P, DEGTEROV A, et al. FactSage Thermo-chemical software and databases[J]. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2002(2): 189-228.
- [15] 黄晓艳, 胡建杭. Al_2O_3 对艾萨余热锅炉辐射区结渣熔融特性的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(2): 10-14.
- HUANG X Y, HU J H. Effect of Al_2O_3 on fusibility of slag in radiation zone of ISA waste heat boiler[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(2): 10-14.